

⑤1  $\hat{=}$  US4172123A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Int. Cl.:

A 61 k. 7/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

BEST AVAILABLE COPY

Deutsche Kl.:

30 h. 13/01

⑩  
⑪  
⑫  
⑬  
⑭

# Offenlegungsschrift 1792 074

Aktenzeichen: P 17 92 074.0

Anmeldetag: 19. Juli 1968

Offenlegungstag: 28. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

③0  
③2  
③3  
③1

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Mittel mit desodorierender Wirkung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Grillo-Werke AG, 4100 Duisburg-Hamborn

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Lowicki, Norbert, Dr., 4100 Duisburg-Hamborn

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 12. 3. 1970

DT 1792074

1792074 000

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD

DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 16. Juli 1968  
Fu/ab-1bGrillo-Werke Aktiengesellschaft, 41 Duisburg-HambornMittel mit desodorierender Wirkung

Die im Schweiß enthaltenen Absonderungsprodukte der Haut werden durch biologische und chemische Vorgänge soweit verändert, daß aus ihnen unangenehm riechende Substanzen entstehen. Es handelt sich bei diesen Vorgängen im wesentlichen um Autoxydationsreaktionen. Diese werden einerseits durch Fermente und Mikroorganismen bzw. deren Stoffwechselprodukte ausgelöst oder gesteuert, andererseits setzen sie, unterstützt durch Feuchtigkeit und Wärme infolge der Einwirkung des Luftsaauerstoffes, spontan ein. Begünstigt wird diese rein chemische Reaktion durch den katalytischen Einfluß von Schwermetallspuren, insbesondere von Eisen.

An den biologischen Vorgängen sind neben Bakterien vor allem Fungi beteiligt.

Zur Desodorierung benutzte man bisher im wesentlichen zwei Wege: die Hemmung der Schweißabsonderung und die Desinfektion der Haut.

Bei den schweißhemmenden Substanzen für diesen Zweck beruht ihre Hauptwirkung darauf, daß sie eine gewisse gerbende Wirkung auf die Haut ausüben und somit den Schweißausbruch hindern. Derartige Wirkstoffe sind in der Hauptsache Aluminium-Verbindungen sowohl anorganischer als auch organischer Natur, gegebenenfalls kombiniert mit Natrium. Anorganische Verbindungen dieser Art sind verschieden stark basische Aluminiumchloride, rein organische Komplexverbindungen des Aluminiums erwähnt beispielsweise die US-Patentschrift 3 030 274. Meist gebräuchlich in diesem Zusammenhang sind die Aluminium- bzw. Natrium-Aluminium-Salze organischer Säuren, die gegebenenfalls auch halogeniert sind. (DAS 1 122 221)

Anstelle des Aluminiums wird auch Zirkon in analogen Verbindungsklassen, zum Teil auch gemeinsam mit Alkali vorgeschlagen. Verbindungen dieser Art schildert die US-Patentschrift 2 732 327, während die Zubereitung schweißhemmender Präparate aus diesen Verbindungen in der US-Patentschrift 2 889 253 angegeben ist. Als organische Säurereste für alle diese Verbindungen werden fast ausschließlich Milchsäure bzw. chlorierte Milchsäuren sowie Stearinsäure erwähnt.

Auch die Verwendung von Zinkverbindungen bzw. Zinksalzen für diesen Zweck wird häufig erwähnt, so zum Beispiel von Schrumpf in seinem "Lehrbuch der Kosmetik" (W. Mandrich Verlag Wien 1964). Dieser führt für den geschilderten Zweck Zink-Lactat, Zink-Acetat, Zink-Phenolsulfonat, Zink-Salicylat, Zink-Tannat sowie das Zink-Dimethylditiocarbamat als milde Adstringenzen auf. Auch das undekansäure Zink, gegebenenfalls gemeinsam mit dem undekansäuren Magnesium<sup>m</sup>, wurden wegen ihrer adstringierenden Wirkung, die jedoch weniger stark hautreizend wirkt als die der entsprechenden

Aluminiumsalze, in der Kosmetik erwähnt (DRP 601 474, DRP 633 661). Die zuletzt genannten Patentschriften erwähnen zwar die adstringierende Wirkung dieser Zinkverbindungen, wollen jedoch diese Wirkung nicht speziell als Desodorant einsetzen.

Ein Vorschlag aus neuester Zeit (Janistyn: Taschenbuch der modernen Parfümerie und Kosmetik, Stuttgart 1966) erwähnt die bereits genannten Zinkverbindungen nur noch als kosmetische Hilfsstoffe und führt als Zinkverbindung unter den desodorierenden Wirkstoffen nur noch das Zink-4-Phenolsulfonat mit auf.

Eine Unterdrückung der Transpiration durch hautgerbende Substanzen, z.B. Al-Verbindungen, wirkt sich bekanntlich sehr ungünstig auf die allgemeinen Hautfunktionen aus und wird, wenn überhaupt, so nur begrenzte Zeit reizlos vertragen.

Als desodorierende Wirkstoffe in handelsüblichen Deodorant-Präparaten werden heutzutage in der Hauptsache chlorierte Kohlenwasserstoffe verschiedener Zusammensetzung verwendet. Am meisten gebräuchlich ist das unter dem Namen Hexachlorophen bekannt gewordene 2,2'-Dihydroxy-3,5,6,3',5',6'-Hexachlor-Diphenylmethan; ferner chlorierte Phenole, wie das sog. Raluben sowie das Bidiphen, das zusätzlich eine Sulfitgruppe enthält.

Die genannten Verbindungen sind ihrer Wirkung zufolge praktisch Desinfektionsmittel, deren Wirkung auf der Abtötung schweißzeretzender Bakterien beruht.

Dieser meistbeschriftete zweite Weg zur Desodorierung, die Desinfektion, ist jedoch ebenfalls nicht problem-

los. Es ist zwar möglich, durch radikale Abtötung aller Mikroorganismen die biologisch bedingten Autoxydationsvorgänge zu unterbinden, jedoch wird dadurch, vor allem, wenn eine länger anhaltende Wirkung angestrebt wird, die hauteigene Bakterienflora soweit geschädigt bzw. sogar vernichtet, daß die Hautfunktion auf die Dauer unter der Einwirkung derartiger Präparate leidet.

Es ist dabei zu beachten, daß die Fettsäurevergärung der Haut infolge Fehlens der durch Desinfektionsmittel abgetöteten Bakterienflora gestoppt wird, wodurch, nicht nur bei Allergikern, pathologische Hautreaktionen provoziert werden.

Es wurde nun ein völlig neuer Weg zur schonenden Desodorierung transpirierender Hautpartien gefunden. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die spezifisch fungistatische Wirksamkeit fettsaurer Zinksalze, insbesondere solcher von Fettsäuren mit mehr als 15 C-Atomen, bereits eine merkliche desodorierende Wirkung ausübt. In konsequenter Weiterverfolgung wurde durch Einsatz hydroxiliierter und ungesättigter Fettsäuren versucht, eine Hemmung des Autoxydationszyklus bei den Zersetzungsreaktionen zu erzielen. Diese Autoxydationsvorgänge könnten auch als Arten von Reaktionen angesprochen werden, wobei intermediär freie Radikale sowie durch die Sauerstoffeinwirkung organische Peroxydverbindungen gebildet werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß für diesen Zweck das Zink-Salz der Ricinolsäure mit besonderem Vorteil eingesetzt werden kann. Seine Wirkung wird synergistisch unterstützt durch Zusatz von z.B. Zink-Salzen oder Estern anderer gradzahliger oder ungradzahliger hydroxiliierter

Fettsäuren, insbesondere auch solchen ungesättigter Natur, mit 17 und mehr C-Atomen. Es wurde eine unerwartet gute und lang anhaltende desodorierende Wirksamkeit solcher Gemische festgestellt.

Erklärt werden kann diese Wirksamkeit dadurch, daß im Zusammenwirken der fettsauren Zink-Verbindungen und mehrfach hydroxilierten Fettsäuren eine Bindung bestimmter Geruchsstoffe stattfindet. Daneben ist durch sie eine Blockierung bzw. Hemmung von bei der Autoxydation katalytisch wirksamen Schwermetallspuren zu erwarten.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Mittel mit desodorierender Wirkung, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das Zink-Salz der Ricinolsäure als desodorierenden Wirkstoff enthalten. Die Mittel gemäß der Erfindung können auch zusammen mit dem Zink-Salz der Ricinolsäure Salze, z.B. Zink-Salze, oder Ester anderer gradzahliger oder ungradzahliger hydroxilierter Fettsäuren, auch solcher ungesättigter Natur, enthalten, die 17 und mehr C-Atome besitzen. Beispiele dafür sind Salze und Ester von Trioxistearinsäuren bzw. analoge Verbindungen mit der oben genannten Anzahl C-Atome.

Es wurde festgestellt, daß das Zink-Salz der Ricinolsäure für sich allein oder im Gemisch mit den oben erwähnten Verbindungen praktisch keine adstringierende Wirkung mehr besitzt, so daß die hierdurch auf die Haut ausgeübte Reizwirkung völlig unterbleibt. Das Zinkion, vornehmlich in Wechselwirkung mit den gleichzeitig vorhandenen Hydroxilgruppen, übt eine milde fungistatische Wirkung aus, so daß die Bildung biologischer Stoffwechselprodukte, die zum Teil fermentativ die Zersetzung

von Schweißbestandteilen und die Bildung unangenehm riechender Substanzen hervorrufen, stark eingedämmt bzw. ganz verhindert wird. Die Gegenwart der Hydroxylgruppen sowie der ungesättigte Charakter des Säurerestes bewirken eine teils adsorptive, teils chemische Bindung der eiweiß- und fettabbauenden Fermente, so daß eine insgesamt außerordentlich gute, sofort einsetzende und langanhaltende desodorierende Wirkung erzielt wird.

Verstärkt wird die Depotwirkung eines derartigen desodorierenden Wirkstoffes durch die sehr gute Haftfähigkeit des Zinkricinoleates sowie der anderen Salze oder Ester hydroxiliierter Fett- bzw. Ölsäuren, wodurch der Wirkstoff auf der Haut über lange Zeit hindurch fixiert wird. Es besteht keine Gefahr, daß er an der Kleidung abgerieben oder durch die Schweißabsonderung weggeschwemmt wird. Eine weitere Verstärkung der Haftwirkung erreicht man durch Zusatz von Zinksalzen der Abietinsäure bzw. analoger Harzsäuren. Diese scheinen auch eine günstige Wirkung im Gesamtmechanismus des Desodorant-Wirkstoffes auszuüben.

Weiterhin günstig in Bezug auf die lang anhaltende Dauer der Wirksamkeit ist der sehr niedrige Dampfdruck der genannten Verbindungen, so daß ein Wegdunsten durch die Körperwärme praktisch ausgeschlossen ist.

Durch umfassende Untersuchungen der Wirkungsweise und der Verträglichkeit des Zinkricinoleats bzw. seiner Gemische mit den genannten Verbindungen konnte festgestellt werden, daß die Verträglichkeit eines derartigen Desodorantwirkstoffes außerordentlich gut ist, so daß selbst starke Allergiker völlig und ohne Reiz-

erscheinungen den Wirkstoff vertragen. Es wurde darüber hinaus festgestellt, daß der normale Fettstoffwechsel der Haut in keiner Weise durch diesen Wirkstoff beeinträchtigt wird, so daß auch in dieser Hinsicht Hautreizungen infolge länger anhaltenden Gebrauchs derartiger Desodorantwirkstoffe enthaltender Präparate nicht befürchtet zu werden brauchen.

Einem oxydativen Abbau der organischen Säurereste, der zur Bildung selbst unangenehm riechender Folgeprodukte führen könnte, kann erfindungsgemäß durch Zusatz hautverträglicher Reduktionsmittel begegnet werden. Als solche sind z.B. zu nennen die Ascorbinsäure, insbesondere in Form ihrer Verbindungen von der Art des 6-Palmitol-Ascorbats und des Lauroyl-Ascorbats. Als besonders günstig hat sich auch ein Zusatz von  $\alpha$ -Tocopherol oder davon abgeleiteter Kombinationen erwiesen.

Das Zinkricinoleat bzw. die erfindungsgemäßen desodorierenden Wirkstoffgemische können in allen heute üblichen Anwendungsformen eingesetzt werden. So können sie Cremes, Salben, Pudern, anderen kosmetischen Mixturen zugesetzt werden oder in Form desodorierender Stifte zum Einsatz kommen. Sie können insbesondere auch als Spray Verwendung finden. Hierbei ist es möglich, das feinteilig aufgearbeitete Material als Trockenspray einzusetzen oder aber in Suspension in einer im Kosmetiksektor verwendeten Flüssigkeit, z.B. Alkohol, zu verwenden. Es hat sich dabei als gegebenenfalls vorteilhaft erwiesen, - dieses gilt insbesondere für die Verwendung in Sprays - daß Zinkricinoleat bzw. sein Gemisch mit den Salzen oder Estern der anderen Fettsäuren zusammen mit kosmetisch verträglichen Emulgatoren und zur Hautpflege bekannten Grundstoffen zu verwenden. In bekannter Weise können dabei auch Duftstoffkompositionen mitverwendet werden. Die Gesamtheit aller dieser Stoffe kann als



"Wirkstoffkonzentrat" bezeichnet werden, das den erfindungsgemäß wesentlichen Anteil der neuen Mittel mit desodorierender Wirkung ausmacht.

Der Gehalt an Zinkricinoleat bzw. desodorierendem Wirkstoffgemisch kann im Rahmen der Erfindung verhältnismäßig hoch gewählt werden. Verantwortlich hierfür ist vor allem die absolute Hautverträglichkeit der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen. So können Stiften und Cremes beispielsweise 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 bis 14 Gew.-%, des desodorierenden Mittels zugesetzt werden. Etwa innerhalb des gleichen Bereiches kann der Gehalt an Zinksalzen auch in dem zuvor geschilderten "Wirkstoffkonzentrat" liegen.

Die Verwendung des Ricinusöls bzw. der Ricinolsäure und einiger ihrer Seifen ist grundsätzlich in der Kosmetik zwar bekannt, jedoch ist die Verwendung des Zinksalzes der Ricinolsäure und insbesondere die Verwendung dieses Salzes als desodorierender Wirkstoff bisher nicht beschrieben. Auch die Verwendung von Salzen und Estern der anderen in den Bereich der Erfindung fallenden Hydroxyfettsäuren für den angegebenen Zweck ist bisher nicht erwähnt worden. Im Gegenteil wird durch Angaben aus der jüngsten Vergangenheit (DAS 1 083 503) herausgestellt, daß Zinksalze in anorganischer oder organischer Bindung als desodorierende Stoffe zwar bekannt, aber wegen ihrer Sekretionshemmung ungünstig seien. Überraschenderweise gilt diese Einschränkung für die erfindungsgemäß eingesetzten Zinksalze nicht.

Zum Stand der Technik kann an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß zwar die Verwendung des Ricinusöls bzw. der Ricinolsäure und einiger ihrer Seifen in der Kosmetik zwar bekannt ist, daß jedoch speziell die Ver-

bindung des Zinks mit der Ricinolsäure insbesondere zu ihrer Verwendung als desodorierenden Wirkstoff bisher an keiner Stelle genannt wurde. Auch die Zinksalze anderer gesättigter oder ungesättigter Hydroxyfettsäuren, vornehmlich solcher längerer Kettenzahl mit mehr als 17 C-Atomen, wurden für den hier vorliegenden Zweck noch nicht erwähnt.

#### Beispiel 1

Handelsübliches reines Ricinusöl wird durch Natriumhydroxyd in bekannter Weise verseift und sodann mit einer 15%igen wässrigen Lösung von Zinksulfat rein DAB 6 umgesetzt. Das erhaltene Zinkricinoleat wird alkalisulfatfrei gewaschen und sodann im Vakuum getrocknet. Nach dem Vermahlen und Absieben auf eine Korngröße kleiner als 0,06 mm werden einem Gemisch von 80 % Talkum, 5 % Reisstärke und 5 % Magnesiumcarbonat, 10 % berechnet auf Gesamtmischung des pulverisierten Zinkricinoleats, zugesetzt. Es entsteht ein desodorierender Puder von ausgezeichneter, lang anhaltender Wirkung.

#### Beispiel 2

Ein Gemisch aus 85 % Natrium-Ricinolseife und 15 % Natriumseife der Trihydroxistearinsäure werden wie unter Beispiel 1 mit einer wässrigen Zinksulfatlösung in der Hitze umgesetzt.

In dem fertig getrockneten Gemisch dieser Zinksalze werden in der Wärme 2 %, bezogen auf dieses Gemisch, Zinksalz der Abietin-Säure sowie 0,005 %  $\alpha$ -Tocopherol gelöst.

Der auf diese Weise gewonnene Wirkstoff wird in einem Anteil von 10 % einem Gemisch folgender Komponenten zugesetzt:

- 10 % Stearinsäure
- 22 % Lanettwachs
- 18 % Propylenglykol
- 10 % Polywachs
- 5 % Isopropylmyristat
- 25 % doppelt destilliertes Wasser

vermischt. Die Masse wird bis zum Erkalten gerührt. Es entsteht ein Desodorantcreme von ausgezeichneter, lang anhaltender Wirkung.

#### Beispiel 3

Einem entsprechend Beispiel 1 hergestellten Zinkricinoleat werden in der Wärme 2 % des Amylesters der Trihydroxystearinsäure sowie 2 % Zinkabietat zugesetzt. Bezogen auf das Gesamtgemisch erfolgt ein Zusatz von 0,1 - 0,5 % Palmitoylascorbat.

50 Teile dieses Wirkstoffgemisches werden in der Wärme mit 40 Gewichtsteilen Cetylalkohol, 5 Gewichtsteilen Diisopropyladipat und 5 Gewichtsteilen Isopropylmyristat gemischt. Es entsteht eine stabile Dispersion, die mit Frigen als Treibgas zu einem Trockenspray verarbeitet werden kann. Ein Spray dieser Art ist wegen seiner absoluten Reizlosigkeit vorzüglich für die Intimkosmetik geeignet.

#### Beispiel 4

Zur Prüfung und zum Vergleich der desodorierenden Wirkung mit bisher üblichen Wirkstoffen wurden zwei

Gruppen von je 15 Testpersonen zusammengestellt.

Die erste Gruppe wandte je einen handelsüblichen Deodorantstift mit Hexachlorophen (a) sowie einen nach Beispiel 1 hergestellten desodorierenden Creme (b) mit leichter Parfümierung an. Bei drei verschiedenen Tätigkeiten wurde die desodorierende Wirkung der beiden Präparate sensorisch an den jeweils wie o.e. unterschiedlich vorbehandelten Achselhöhlen geprüft. Ergebnis:

1) sportliche Betätigung im Freien, leichte Kleidung

Prüfung nach	a	b
2 Stunden	65 % der Gruppe voll desodoriert	100 % der Gruppe voll desodoriert
3 Stunden	30 % voll desodoriert	100 % voll desodoriert

2) normale Tagesarbeit (Büroarbeit), geschlossene Kleidung, klimatisierte Räume (19°C)

Prüfung nach	a	b
4 Stunden	100 % voll desodoriert	100 % voll desodoriert
8 Stunden	45 % voll desodoriert	100 % voll desodoriert
12 Stunden	12 % voll desodoriert	100 % voll desodoriert

3) angestrengte Tagesarbeit (warme Betriebsräume), geschlossene Schutzkleidung

Prüfung nach	a	b
2 Stunden	40 % voll desodoriert	100 % voll desodoriert
4 Stunden	nicht desodoriert	100 % voll desodoriert
8 Stunden	nicht desodoriert	80 % voll desodoriert

Die zweite Gruppe wandte zum Vergleich einen hexachloro-  
phenhaltigen Fußpuder (a) und am anderen Fuß den nach  
Beispiel 2 hergestellten Puder (b) an, um die desodo-  
rierende Wirkung gegen Fußschweiß zu prüfen. Schuhwerk:  
wasserdichte Gummistiefel bzw. Gummischuhe. Strümpfe:  
Wollsocken, täglich gewechselt. Prüfung an 4 aufeinan-  
derfolgenden Tagen jeweils nach 3 und dann nach 8 Stun-  
den. Ergebnisse an allen Tagen praktisch übereinstimmend:

Prüfung nach	a	b
3 Stunden	40 - 45 % voll desodoriert	100 % voll desodoriert
8 Stunden	10 - 13 % voll desodoriert	100 % voll desodoriert

Patentansprüche

1. Mittel mit desodorierender Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Zinksalz der Ricinolsäure als desodorierenden Wirkstoff enthalten.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinkricinolat durch Zumischen eines hautverträglichen Reduktionsmittels z.B. von der Art der Ascorbinsäure bzw. des  $\alpha$ -Tocopherols und/oder ihrer Verbindungen stabilisiert ist.
3. Mittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Salze oder Ester anderer geradzahli-ger oder ungeradzahliger hydroxiliierter Fettsäuren mit 17 und mehr C-Atome, die auch ungesättigt sein können, enthalten.
4. Mittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form üblicher kosmetischer Zubereitungen, z.B. als Spray, Stift oder Creme, vorliegen und dabei einen Wirkstoffgehalt von etwa 5 bis 20 Gew.-% aufweisen.